

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

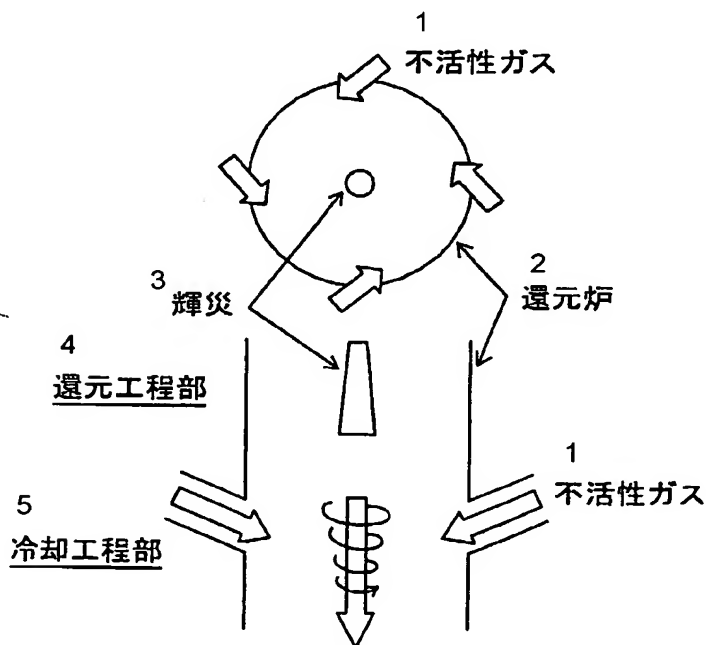
(10) 国際公開番号  
WO 2004/030853 A1

- (51) 国際特許分類: B22F 9/28  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011717  
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2002-285309 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO., LTD.)  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 浅井 剛 (ASAI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒253-8510 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号 Kanagawa (JP). 宮城 卓也 (MIYAGI, Takuya) [JP/JP]; 〒253-8510 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP).  
(74) 代理人: 末成 幹生 (SUENARI, Mikio); 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目 6 番 13 号 アサコ京橋ビル 3 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING METAL POWDER

(54) 発明の名称: 金属粉末の製造方法および製造装置



- 1...INERT GAS  
2...REDUCTION FURNACE  
3...BRIGHT FLAME  
4...SECTION FOR REDUCTION STEP  
5...SECTION FOR COOLING STEP

(57) Abstract: A method for producing a metal powder, which comprises a reduction step of contacting a metal chloride gas with a reducing gas to reduce the metal chloride continuously, a cooling step of continuously cooling a gas containing a metal powder formed in the reduction step with an inert gas, wherein in the cooling step, an inert gas is blown from one or more sites of the periphery of the passage for the metal powder to generate a circular flow, and further during the production of the metal powder, an inert gas flow is continuously generated in the vertical direction along the inner wall of production devices (the reduction step, the cooling step); and an apparatus for practicing the method. The method secures the suppression of the coagulation of particles in the metal powder formed and their growth to secondary particles after the reduction step and allows the stable production of a metal powder which has a low content of coarse particles such as coagulated particles and a narrow particle size distribution, and thus can be satisfactorily used for forming an extremely thin layer and a thin multilayer being required in the production of a capacitor in recent years.

(57) 要約: 生成された金属粉末粒子が、還元工程後に凝集して二次粒子に成長することを確実に抑制し、凝集粒子などの粗粉が少なく、近年のコンデンサにおいて要請されている薄層化・多層化を十分満足する金属粒子を安定して得ることができる金属粉末の製造方法および

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

製造装置を提供することを目的とする。金属塩化物ガスを還元性ガスと接触させて金属塩化物を連続的に還元する還元工程と、還元工程で生成した金属粉末を含むガスを不活性ガスにより連続的に冷却する冷却工程とを備え、冷却工程において、金属粉末の流過経路の周囲の1以上の箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させる。さらに、金属粉末製造中に常時連続して、製造装置（還元工程、冷却工程）内部壁面に沿って鉛直方向に、不活性ガス流を発生させる。生成金属粉末の凝集と二次粒子への成長を抑制し、粗粉が少なく均一な粒度の金属粉末を安定して生成することができる。

## 明 細 書

## 金属粉末の製造方法および製造装置

## 技術分野

本発明は、電子部品などに使用される導電ペーストフィラー、チタン材の接合材、さらには触媒などの各種用途に適したニッケル、銅、あるいは銀などの金属粉末の製造方法に関し、特に、凝集粒子などの粗粉が少なく、近年のコンデンサにおいて要請されている薄層化・多層化を十分満足する金属粒子を安定して得ることができる金属粉末の製造技術に関する。

## 背景技術

ニッケル、銅、銀などの導電性の金属粉末は、積層セラミックコンデンサの内部電極用として有用であり、とりわけニッケル粉末はそのような用途として注目されている。中でも乾式の製造反応方式で製造したニッケル超微粉末は有望視されている。コンデンサの小型化・大容量化に伴い、内部電極の薄層化・低抵抗化などの要請から、粒径  $1\mu\text{m}$  以下は勿論、粒径  $0.5\mu\text{m}$  以下の超微粉末の開発が要請されている。

従来、上記のような超微粒金属粉末の製造方法が種々提案されている。例えば、特公昭 59-7765 号公報に記載の製造方法には、平均粒径が  $0.1\sim$  数  $\mu\text{m}$  の球状ニッケル超微粉の製造方法として、固体塩化ニッケルを加熱蒸発して塩化ニッケル蒸気とし、これに水素ガスを高速で吹き付けて界面不安定領域で核成長させる技術が開示されている。

また、固体塩化ニッケルを蒸発して得た塩化ニッケル蒸気分圧を  $0.05\sim 0.3$  とし、 $1004^{\circ}\text{C}\sim 1453^{\circ}\text{C}$  で気相還元する技術が特開平 4-365806 号公報に開示されている。この金属粉末の製造方法においては、還元反応温度を  $1000^{\circ}\text{C}$  前後あるいはそれ以上の高温で行っているため、生成した金属粉末粒子が還元工程あるいはその後の工程の温度域において凝集して二次粒子に成長し易く、その結果、所望の超微粉金属粉末が安定して得られないという問題があっ

た。

さらに、金属塩化物ガスと還元性ガスとを接触させて生成した金属粉末を不活性ガスに接触させ、800℃まで30℃/秒以上で急冷することにより、生成金属粉粒子が凝集して二次粒子に成長することを抑制する技術が特開平11-350010号公報に開示されている。この金属粉末の製造方法においては、還元工程で生成した金属粉末粒子が還元工程後に凝集して二次粒子に成長することを抑制し、超微粉金属粉末を得ることが可能である。

しかしながら、近年のコンデンサにおいては、さらなる小型大容量化に伴う一層の薄層化・多層化が要請されている。上記特開平11-350010号公報に記載された技術では、生成金属粉粒子の凝集と二次粒子への成長を抑制し、粗粉が少なく均一な粒度の金属粉末を安定して生成することができず、上記要請を満足することができないという問題があった。

また、金属塩化物ガスと還元性ガスを接触させる還元炉内部、および上記還元工程で生成した金属粉末を急冷する冷却工程における装置内部の壁面に生成した金属粉末が付着すると、この付着した金属粉末が粗粉に成長したり、あるいは付着金属粉末同士が凝集して二次粒子に成長して粗大粒となり、これが製品に混入してしまうという問題があった。

このような、金属粉末製造装置内部の壁面へ付着した金属粉末が成長、凝集する問題点を解決する手法として、定期的に製造を停止し、装置内部に付着した付着物を機械的に除去する方法が特開平5-163513号公報に開示されている。また、金属磁性粉の反応器壁に付着した金属磁性粉を反応器を開放することなく除去するための除去手段を備えた金属磁性粉の製造装置が特開平5-247506号公報に開示されている。

上記特開平5-247506号公報には、付着磁性粉除去手段として、不活性ガスを吹き付けて付着粉を吹き払う方法、不活性ガスとともに金属またはセラミック粒子を吹き付けて付着粉を払い落とす方法、反応器外部から衝撃を加える方法、等が開示されている。

しかしながら、これらの方法は、上記特開平5-163513号公報に記載の方法と同様、製造を定期的に停止して付着物を除去する方法である。このため、

製造中における装置内部壁面への生成金属粉末の付着を完全に防ぐことはできず、製品金属粉末中への粗大粒の混入を完全に防ぐことはできないものであった。また、製造を定期的に停止させなければならないことによる生産性の低下は避けられないものである。

したがって、本発明は上記問題点を克服すべく提案されたものであり、金属塩化物ガスと還元性ガスとを反応させる気相還元法を採用して金属粉末を生成することを前提に、生成された金属粉末粒子が還元工程後に凝集して二次粒子に成長することを確実に抑制し、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子を安定して得ることが、近年のコンデンサにおいて要請されている薄層化・多層化を十分満足する程度にできる金属粉末の製造方法および製造装置を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

気相還元法を採用して金属粉末を生成する技術に関しては、以下の事項が知られている。すなわち、気相還元反応による金属粉末の製造過程では、金属塩化物ガスと還元性ガスとが接触した瞬間に金属原子が生成し、金属原子どうしが衝突・凝集することによって超微細粒子が生成され、成長する。そして、還元工程の雰囲気中の金属塩化物ガスの分圧や温度などの条件によって、生成される金属粉末の粒径が決定される。このように所望の粒径の金属粉末を生成した後は、通常、この金属粉末を洗浄してから回収するため、還元工程から移送される金属粉末を冷却する工程が必要である。

第1図は、上記気相還元法を採用して金属粉末を生成する際の冷却工程において使用する従来の還元炉の概念図である。同図の下部は、還元工程部と冷却工程部が鉛直方向に隣接配置された正面図であり、同図の上部は、還元工程部における輝炎（LPGなどの気体燃料の燃焼炎に似た火炎）と冷却工程部における不活性ガスの吹き出し方向（同図の4つの太矢印の方向）を示す平面図である。還元反応は通常1000℃前後あるいはそれ以上の温度領域で行われる。このため、還元反応温度から粒子の成長が停止する温度まで金属粉末が冷却される間に、生成された金属粉末粒子どうしが再度凝集して二次粒子が生成するおそれがある。

この二次粒子の生成を抑制するためには、一定の冷却速度以上で急冷する必要がある。しかしながら、第1図に示すように、冷却工程部の複数箇所から生成金属粉末を含むガス流に向けて不活性ガスを導入する従来の急冷方法では、急冷時に冷却用不活性ガスによって冷却工程部内での生成金属粉末を含むガス流に乱れが生じる。この乱れが生じた部分において生成金属粉末が還元工程部側（同図の上方側）に戻されて還元工程部内に長く滞留する。このため、従来技術においては冷却速度が低下し、結果として金属粉末粒子同士が凝集して連結粒子といわれる二次粒子が多く発生していた。

本発明者らは、このような冷却のための不活性ガス導入によるガス流の乱れに着目し、還元工程部内においてガス流の乱れを抑制するような不活性ガスによる冷却手段であれば連結粒子の極めて少ない微細な金属粉末を得ることができるとの知見を得、本発明を完成するに至った。例えば、本発明に含まれる還元炉としては、第2図に示すように、冷却工程部における複数の不活性ガスの吹き出し方向（第2図の4つの太矢印の方向）を冷却工程部の周面の法線方向から同方向に幾分ずらすとともに、吹き出し方向を水平方向に対しても幾分ずらした態様が挙げられる。また第3図に示すように、冷却工程部における複数の不活性ガスの吹き出し方向（第3図の4つの太矢印の方向）を冷却工程部の周面の法線方向から同方向に幾分ずらすとともに、吹き出し方向を水平方向に対してはずらさない態様も挙げられる。

また、上記還元工程部および冷却工程部内部の壁面に生成金属粉末が付着すると、この付着粉は還元工程内に長く滞留し、また低冷却速度で冷却されることとなり、結果として粗粒に成長し、あるいは付着粉末同士で凝集し二次粒子に成長して粗大粒となり、製品に混入していた。

本発明者らは、上記金属粉末の製造装置内部壁面への生成金属粉末の付着を防ぐことにより粗大粒の混入を防ぐ方法について鋭意検討した結果、金属粉末製造中に常時連続して、金属粉末製造装置の還元炉内部壁面に沿って鉛直方向に不活性ガス流を発生させることより高い効果が見出され、本発明を完成するに至った。本発明の方法によれば、生成金属粉末の製造装置内部壁面への付着が防止できるため、粗大粒の発生を防ぐことができるという効果に加え、更に

金属粉末の製造を中止して付着粉末を除去しなければならない従来法と比べると、生産効率の低下も抑制できるという利点を有するものである。

本発明の金属粉末の製造方法は以上のような知見に基づいてなされたものであり、金属塩化物ガスを還元性ガスと接触させて金属塩化物を連続的に還元する還元工程と、還元工程で生成した金属粉末を含むガスを不活性ガスにより冷却する冷却工程とを備え、冷却工程において、金属粉末の流過経路の周囲の1以上の箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させることを特徴としている。

本発明の金属粉末の製造方法によれば、この冷却工程部において、金属粉末の流過経路の周囲の1以上の箇所、好ましくは複数箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させている。このため、冷却用の不活性ガスが還元炉の冷却工程部で滞留せず、冷却工程部のどの位置においても金属粉末の様な流過態様を実現することができるので、従来のような金属粉末の流過が遅い部分での金属粉末同士の凝集に起因する二次粒子の成長が抑制される。これにより、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子を安定して得ることができる。

このような金属粉末の製造方法では、旋回流を鉛直下向きに発生させることが望ましい。ここで旋回流を鉛直下向きとすると、上記不活性ガスの吹き出し方向を水平方向に対して下方に傾斜させることをいう。旋回流を鉛直上向きに発生させた場合には、金属粉末を含むガス流が鉛直方向に流過することから、急冷時に冷却用不活性ガスによって冷却炉内の生成金属粉末を含むガス流に乱れが生じる。そして、この乱れが生じた部分において生成金属粉末が還元工程部側に戻されて還元工程部内に長く滞留する。このため、この滞留により金属粉末粒子同士が凝集して連結粒子といわれる二次粒子が多く発生する。これに対し、旋回流を鉛直下向きに発生させた場合には、上記したようなガス流の乱れに起因する金属粉末の還元工程部内での長時間にわたる滞留が防止され、これにより粉末粒子同士の凝集による二次粒子の発生が抑制される。したがって、本発明においては、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子をさらに安定して得ることができる。

また本発明の金属粉末の製造方法では、不活性ガスの吹き出し箇所を等間隔で4箇所以上とすることが望ましい。このような構成とすることで、冷却炉内のいかなる位置においても、旋回流をほぼ均一に発生させることができる。すなわち、

冷却工程においては、局所的に旋回流の発生しない部分がない。したがって、本発明においては、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子をさらに一層安定して得ることができる。

さらに本発明の金属粉末の製造方法では、不活性ガスの吹き出し方向を水平方向に対して下向きに $5 \sim 25^\circ$ とすることが望ましい。上記角度を $5^\circ$ 未満とした場合には、第1図に示すように、還元炉下部の複数箇所から生成金属粉末を含むガス流に向けて不活性ガスを導入する従来の急冷方法とさほどその態様において差がない。このため、急冷時にガス流に乱れが生じ、生成金属粉末が還元工程部側に戻されて還元工程部内に長く滞留し、二次粒子が多く発生する。また、上記角度を $25^\circ$ を超えるものとした場合には、複数本の吹き出し口から出た不活性ガス同士がからみあっても適切な旋回流を発生し得ない。このため、不活性ガスが冷却溶媒としての役割を十分に果たすことができない。本発明では上記構成を採用することで、流過する金属粉末に対して適切な旋回流を発生させ、これにより凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子を極めて安定して得ることができる。また、上記冷却工程における不活性ガスによる旋回流の鉛直方向の距離は、還元炉の径や製造する金属粉末の量、さらに供給する不活性ガスの量にもよるが、少なくとも還元炉で生成した金属粉末がその反応温度よりも $200^\circ\text{C}$ 以下に冷却されるように設定することが望ましい。

さらに本発明は、金属粉末生産中に常時連続して、製造装置（還元工程、冷却工程）内部壁面に沿って鉛直方向に不活性ガス流を発生させることにより、該製造装置内部壁面に生成金属粉末の付着を防止することを特徴とするものである。

また、本発明は、生成金属粉末の冷却工程において、金属粉末の流過経路の周囲の1以上の個所から不活性ガスを噴出して旋回流を発生させることを特徴とする金属粉末の製造装置を提供するものである。さらに本発明は、金属粉末製造中に常時連続して、製造装置内部壁面に沿って鉛直方向に不活性ガス流を発生させることを特徴とする金属粉末の製造装置を提供するものである。

以下、図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態についてニッケルの製造例をもとに詳細に説明する。なお、本発明金属粉末の製造方法によって製造され得る金属粉末としては、ニッケルの他に、銅もしくは銀のペーストフィラー、



チタン材の複合材、または触媒等の各種用途に適した金属粉末が挙げられ、さらにはアルミニウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、白金、ピスマス等の金属粉末の製造も可能である。

本発明においては、まず、金属塩化物ガスを還元性ガスと接触、反応させるが、金属塩化物ガスを発生させる方法については公知の方法を採用することができる。例えば、固体塩化ニッケル等の固形状の金属塩化物を加熱蒸発する方法が挙げられる。あるいは、目的とする金属に塩素ガスを接触させて金属塩化物ガスを連続的に発生させる方法を採用することもできる。これらの方法のうち、前者の固形状の金属塩化物を原料とする方法は、加熱蒸発（昇華）操作を必須とするため、蒸気を安定して発生させることが難しく、その結果、金属塩化物ガスの分圧が変動し、生成された金属粉末の粒径が安定しにくい。また、例えば固体塩化ニッケルは結晶水を有しているので、使用前に脱水処理が必要となるばかりでなく、脱水が不十分であると生成したNi粉末の酸素汚染の原因になる等の問題がある。そのため、後者の、金属に塩素ガスを接触させて金属塩化物ガスを連続的に発生させる方法がより好ましい。

#### A. 塩化工程

第4図は、本発明の金属粉末の製造方法を実施するための金属粉末の製造装置である。塩化工程は同図に示すような塩化炉10によって行うと好適である。塩化炉10の上端面には、原料金属ニッケル(M)を供給するための原料供給管11が設けられている。

また、塩化炉10の一の上側部には塩素ガス供給管12が接続され、その下側部には不活性ガス供給管13が接続されている。塩化炉10の周囲には加熱手段14が配置され、塩化炉10の他の上側部には、移送管兼ノズル15が接続されている。塩化炉10は、縦型、横型を問わないが、固体-ガス接触反応を均一に行うためには縦型が好ましい。塩素ガスは、流量計測して連続的に塩素ガス供給管12から導入される。移送管兼ノズル15は、後述する還元炉20上端面に接続され、塩化炉10で発生する塩化ニッケルガス等を還元炉20へ移送する機能を有する。また、移送管兼ノズル15の下端部は、還元炉20内に突出して塩化ニッケル噴出ノズルとして機能する。出発原料である金属ニッケル(M)の形態

は問わないが、接触効率、圧力損失上昇防止の観点から、粒径約 5 mm～20 mm の粒状、粗状、板状などが好ましく、またその純度は概して 99.5% 以上が好ましい。塩化炉 10 内の金属ニッケル (M) の充填層高は、塩素ガス供給速度、塩化炉内温度、連続運転時間、金属ニッケル (M) の形状などをもとに、供給塩素ガスが塩化ニッケルガスに変換されるに十分な範囲に適宜設定すればよい。塩化炉 10 内の温度は、反応を十分進めるために 800℃ 以上とし、ニッケルの融点である 1483℃ 以下とする。反応速度および塩化炉 10 の耐久性を考慮すると、実用的には 900℃～1100℃ の範囲が好ましい。

本発明の金属粉末の製造方法においては、金属ニッケル (M) が充填された塩化炉 10 への塩素ガスの連続供給は、塩化ニッケルガスの連続発生をもたらす。そして、塩素ガス供給量が塩化ニッケルガスの発生量を支配することから、後述する還元反応を支配し、その結果、目的とする製品ニッケル粉末が生産可能となる。なお、塩素ガスの供給態様については、以下の還元工程の項でより具体的に説明する。

塩化工程で発生した塩化ニッケルガスは、そのまま移送管兼ノズル 15 により還元炉 20 に移送するか、場合によっては不活性ガス供給管 13 から窒素やアルゴンなどの不活性ガスを、塩化ニッケルガスに対し 1 モル%～30 モル% 混合し、この混合ガスを還元炉 20 に移送する。この不活性ガスの供給は、ニッケル粉末の粒径制御因子となる。不活性ガスの過剰な混合は、不活性ガスの多大な消耗となることは勿論、エネルギー損失となって不経済である。このような観点から、移送管兼ノズル 15 を通過する混合ガス中の好ましい塩化ニッケルガス分圧は、全圧を 1.0 としたときに 0.5～1.0 の範囲、とりわけ粒径 0.2 μm～0.5 μm といった小粒径のニッケル粉末を製造する場合には、分圧 0.6～0.9 程度が好適である。そして、前述のように塩化ニッケルガス発生量は塩素ガス供給量により任意に調整することができ、また、塩化ニッケルガスの分圧も不活性ガス供給量で任意に調整することができる。

## B. 還元工程

塩化工程で発生した塩化ニッケルガスは、連続的に還元炉 20 に移送される。還元工程は、第 4 図に示すような還元炉 20 を用いて行うことが望ましい。同図

に示した還元炉 20 は、円筒状をなし、その上半部で還元を行い、その下半部で冷却を行う。還元炉 20 の上端部には、上述した移送管兼ノズル 15 のノズル（以下、単にノズル 15 と称する）が下方へ突出させられている。また、還元炉 20 の上端面には、還元性ガス供給管（水素ガス供給管）21 が接続されている。また、還元炉 20 の周囲には加熱手段 22 が配置されている。ノズル 15 は、塩化炉 10 から還元炉 20 内へ塩化ニッケルガス（不活性ガスを含む場合がある）を、好ましい流速で噴出する機能を有する。

塩化ニッケルガスと水素ガスとによる還元反応が進行する際には、ノズル 15 先端部からは、LPGなどの気体燃料の燃焼炎に似た下方に延びた輝炎 F が形成される。還元炉 20 への水素ガス供給量は、塩化ニッケルガスの化学当量、すなわち、塩化炉 10 へ供給する塩素ガスの化学当量の 1.0 ～ 3.0 倍程度、好ましくは 1.1 ～ 2.5 倍程度であるが、これに限定されるものではない。しかしながら、水素ガスを過剰に供給すると還元炉 20 内に大きな水素流れをもたらし、ノズル 15 からの塩化ニッケル噴出流を乱し、不均一な還元反応の原因になるとともに、消費されないガス放出をもたらし不経済である。また、還元反応の温度は反応完結に十分な温度以上であればよいが、固体状のニッケル粉末を生成する方が取扱いが容易であるので、ニッケルの融点以下が好ましい。また、上記温度は反応速度、還元炉 20 の耐久性、経済性を考慮すると 900℃～1100℃が実用的であるが、特にこれに限られるものではない。

上述のとおり塩化炉 10 に導入された塩素ガスは、実質的に同モル量の塩化ニッケルガスとなり、これが還元原料とされる。塩化ニッケルガスもしくは塩化ニッケルと不活性ガスとの混合ガスのノズル 15 先端から噴出されるガス流の線速度を調整することにより、得られるニッケル粉末 P の粒径を適切化することができる。すなわち、ノズル径が一定であれば、塩化工程への塩素供給量と不活性ガス供給量とを調整することによって、還元炉 20 で生成されるニッケル粉末 P の粒径を目的の範囲に調整することができる。ノズル 15 先端における好ましいガス流の線速度（塩化ニッケルガスおよび不活性ガスの合計（還元温度でのガス供給量に換算した計算値））は、900℃～1100℃の還元温度において約 1 m/秒～30 m/秒に設定され、0.1 μm～0.3 μm のような小粒径のニッケル

粉末を製造する場合には、およそ5 m/秒～25 m/秒、また、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ ～ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル粉末を製造する場合には、およそ1 m/秒～15 m/秒が適当である。水素ガスの還元炉20内での軸方向の線速度は、塩化ニッケルガスの噴出速度（線速度）の $1/50$ ～ $1/300$ 程度、好ましくは $1/80$ ～ $1/250$ がよい。したがって、実質的には静的水素雰囲気中へ塩化ニッケルガスがノズル15から噴射されるような状態となる。なお、還元ガス供給管21の出口の方向は、輝炎F側へ向けないことが好ましい。また、ニッケル粉末を生成する際に用いる還元性ガスとしては、以上に示した水素ガスの他に硫化水素ガス等を用いることができるが、生成したニッケル粉末への影響を考慮すると、水素ガスが好適である。さらに、ニッケル粉末を製造する場合における金属塩化物ガスと還元性ガスとを接触、反応させる還元反応温度領域は、通常 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $950\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 、一層好ましくは $980\sim 1050^{\circ}\text{C}$ である。

### C. 冷却工程

冷却工程は、第4図に示すように、還元炉20内のノズル15と反対側の空間部分（下方部分）で行なわれる。また、冷却工程は、第5図に示すように、還元炉30と冷却筒40とをノズル50で連結して、還元工程と冷却工程とを別の容器において行うこともできる。ただし、本発明の目的である金属粉末の凝集を抑制することを考慮すれば、第4図に示すように冷却工程を還元工程を行った直後に行う態様がより好ましい。なお、本発明でいう冷却とは、還元反応で生成したガス流（塩酸ガスを含む）におけるニッケル粒子の成長を停止もしくは抑制するために行う操作であり、具体的には還元反応を終えた $1000^{\circ}\text{C}$ 付近のガス流を $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 程度まで急速冷却させる操作を意味する。もちろんこれ以下の温度まで冷却を行うこともできる。

この実施形態では、冷却を行うための好ましい例として、輝炎F先端から下方の空間部分に不活性ガスを吹き込むように構成されている。すなわち、第4図において、冷却ガス供給管23から窒素ガスを吹き込むことで、ガス流を冷却する。不活性ガスを吹き込むことにより、ニッケル粉末Pの凝集を防止しつつ粒径制御を行うことができる。具体的には、冷却ガス供給管23は、ニッケル粉末Pの流過方向（第4図の鉛直下向き）の周り（同図においては還元炉20の冷却工程部

の周壁)の複数箇所等に等間隔で連結されている。また冷却ガス供給管23は、冷却工程部の周面の法線方向から同方向に幾分ずらすとともに、吹き出し方向を水平方向に対しても幾分下方にずらした構成とされている。この構成により、これらの冷却ガス供給管23から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させる。したがって、冷却条件を任意に変更することができ、粒径制御をより精度よく行なうことができる。また、旋回流を鉛直下向きに発生させること、不活性ガスの吹き出し箇所を等間隔で4箇所以上とすること、または不活性ガスの吹き出し方向を水平方向に対して下向きに $5 \sim 25^\circ$ とすることにより、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子をさらに安定して得ることができる。なお、第6図に示すように、冷却ガス供給管23の下方に冷却ガス供給管24をその配置態様を冷却ガス供給管23の配置態様と同じくして設けることにより、冷却工程を2段階とすることができ、第4図に示した例に比して凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子をさらに安定して得ることができる。また、生成したニッケル粉末を急冷するために用いる不活性ガスとしては、生成したニッケル粉末に影響のないものであれば特に限定はしないが、窒素ガス、アルゴンガス等を好適に用いることができる。これらの中でも、窒素ガスが安価であるため好適である。さらに、還元反応により生成した金属粉末を窒素ガスなどの不活性ガスを供給して冷却する際の不活性ガスの供給量は、通常、生成される金属粉末1g当たり、 $5 \text{ N l / 分}$ 以上、好ましくは $10 \sim 50 \text{ N l / 分}$ である。なお、供給する不活性ガスの温度は通常 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ としておくとより効果的である。

以上のように、還元反応直後に、生成したニッケル粉末を冷却することによって、ニッケル粉末粒子の凝集による二次粒子の発生および成長を抑制することができ、ニッケル粉末の粒径の制御を確実に行うことができる。その結果、近年のコンデンサにおいて要請されている薄層化・多層化を十分満足する程度(例えば、粒径 $1 \mu\text{m}$ )に、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子を安定して得ることができる。

さらに、上記還元工程、および該冷却工程は、第7図に示すように、製造装置内部壁面に沿って鉛直方向に、不活性ガス噴出ノズル26より不活性ガス流を発生させるとより効果的である。この金属粉末製造装置内部壁面に沿って鉛直方向

に発生させる不活性ガス流は、製造装置内部壁面の1以上の個所、好ましくは複数以上の個所から発生させている。このときの不活性ガスの供給量は、0.1～1.0 m/秒であれば良い。

#### D. 回収工程

以上の塩化、還元および冷却の各工程を順次に経たニッケル粉末Pと塩酸ガスおよび不活性ガスの混合ガスは、第4図のノズル25を経て、回収炉（図示せず）に移送され、そこで混合ガスからニッケル粉末Pが分離回収される。分離回収には、例えば、バグフィルター、水中捕集分離手段、油中捕集分離手段および磁気分離手段の1種または2種以上の組合せが好適であるが、これに限定されるものではない。また、分離回収前または後に、必要に応じて生成したニッケル粉末を水、炭素数1～4の1価アルコール等の溶媒で洗浄することもできる。

#### 図面の簡単な説明

- 第1図は、従来の還元炉の概念図である。
- 第2図は、本発明の一の還元炉の概念図である。
- 第3図は、本発明の他の還元炉の概念図である。
- 第4図は、本発明の金属粉末の製造装置の一例を示す図である。
- 第5図は、本発明の金属粉末の製造装置の他の例を示す図である。
- 第6図は、本発明の金属粉末の製造装置の他の例を示す図である。
- 第7図は、本発明の金属粉末の還元炉の他の例を示す図である。
- 第8図は、実施例1で得られたニッケル粉末のSEM写真である。
- 第9図は、実施例2で得られたニッケル粉末のSEM写真である。
- 第10図は、比較例で得られたニッケル粉末のSEM写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体例としてニッケル粉末を製造する実施例を図面を参照しながら説明することにより、本発明の効果をより明らかにする。

##### [実施例1]

まず塩化工程として、第4図に示す金属粉末の製造装置の塩化炉10内に、出発原料であるニッケル粉末Mを塩化炉10の上端面に設けられた原料供給管11

から充填するとともに、加熱手段 14 により炉内雰囲気温度を  $1100^{\circ}\text{C}$  とする。次いで、塩素ガス供給管 12 から塩素ガスを塩化炉 10 内に供給し、金属ニッケルを塩化して塩化ニッケルガスを発生させた。この塩化ニッケルガスに、塩化炉 10 の下側部に設けられた不活性ガス供給管 13 から塩素ガス供給量の 10% (モル比) の窒素ガスを塩化炉 10 内に供給して混合した。そして、塩化ニッケルガスと窒素ガスとの混合ガスをノズル 15 を介して還元炉 20 に導いた。

次いで、還元工程として、塩化ニッケルと窒素との混合ガスを加熱手段 22 により  $1000^{\circ}\text{C}$  の炉内雰囲気温度とされた還元炉 20 内に、ノズル 15 から流速  $2.3\text{ m/sec}$  ( $1000^{\circ}\text{C}$  換算) で導入した。同時に還元炉 20 の上端面に設けられた還元性ガス供給管 21 から水素ガスを流速  $0.02\text{ m/sec}$  で還元炉 20 内に供給して塩化ニッケルガスを還元し、ニッケル粉末 P を得た。なお、塩化ニッケルガスと水素ガスによる還元反応が進行する際、ノズル 15 の先端部からは、LPG などの気体燃料の燃焼炎に似た輝炎 F が形成された。

上記還元工程後、冷却工程として、還元反応により生成されたニッケル粉末 P に、還元炉 20 の下側部に設けられた冷却ガス供給管 23 から  $16.4\text{ Nl/min}\cdot\text{g}$  で供給した窒素ガスを接触させ、これによりニッケル粉末 P を冷却した。このとき、窒素ガスは輝炎 F に対し、上述した第 2 図に示す態様で吹き付けた。そして生成されたニッケル粉末 P を窒素ガスおよび塩酸蒸気とともにノズル 25 を介して図示しない回収炉に導いた。

次いで、ノズル 25 から回収炉に導かれた窒素ガス、塩酸蒸気およびニッケル粉末 P を図示しないバグフィルターに導き、ニッケル粉末 P を分離回収した。その後、回収したニッケル粉末 P を湯洗浄後、乾燥することで製品ニッケル粉末を得た。実施例 1 で得られたニッケル粉末の SEM 写真を第 8 図に示す。同図から明らかなように、このニッケル粉末は、粗大粒および連結粒子 (二次粒子) の少ないものである。

#### [実施例 2]

実施例 1 と同様に、生成したニッケル粉末 P を冷却工程にて冷却するに当たり、第 6 図に示すように冷却ガス供給管 23 からの窒素ガス供給量を  $8.2\text{ Nl/min}\cdot\text{g}$  とした。このときの窒素ガスの吹き付け方向は、実施例 1 同様、輝炎 F に

対し、上述した第2図に示す態様で吹き付けた。さらに、再冷却工程として、冷却ガス供給管23の下側部に設けた2次冷却ガス供給管24から8.2N1/分・gで供給した窒素ガスをニッケル粉末Pに接触させ、ニッケル粉末Pに2段階冷却を施した。次いで、実施例1と同様に回収、洗浄、乾燥して製品ニッケル粉末を得た。実施例2で得られたニッケル粉末のSEM写真を第9図に示す。このニッケル粉末は、実施例1で得たニッケル粉末よりも粗大粒および連結粒子(二次粒子)がさらに少ないものである。

#### [実施例3]

実施例2と同様に金属ニッケル粉末を製造するにあたり、第7図に示す還元炉を使用し、金属ニッケル粉末製造中に常時連続して、不活性ガス噴出ノズル26より2.0m/秒で窒素ガスを噴出し、還元炉内部壁面に沿って鉛直方向に窒素ガス流を発生させた以外は、実施例2と同一の条件でニッケル粉末を製造した。このニッケル粉末は、実施例2で得たニッケル粉末よりも、さらに粗大粒および連結粒子(二次粒子)が少ないものである。

#### [比較例]

実施例1, 2と同様に、生成させたニッケル粉末Pを冷却工程にて冷却するに際し、第4図に示した装置を用いて、冷却ガス供給管23から窒素ガスを16.4N1/分・gで供給した。このとき、窒素ガスは輝炎Fに対し、第1図に示す態様で吹き付けた。この後の回収、洗浄、乾燥工程は実施例1, 2と同様に行った。比較例で得られたニッケル粉末のSEM写真を第10図に示す。第10図から明らかなように、このようにして得られたニッケル粉末は、実施例のニッケル粉末と比べて粗大粒および連結粒子(二次粒子)の多いものであった。第1表に実施例1, 2および比較例で得られたニッケル粒子の粗大粒子数、連結粒子数に関する測定結果を示す。



第1表

	粗大粒子数 ( $2 \sim 5 \mu\text{m}$ )	連結粒子数 ( $1 \sim 2 \mu\text{m}$ )
実施例 1	1 9	3 9 9
実施例 2	1 8	2 7 8
実施例 3	1 5	1 4 3
比較例	2 3	5 0 3

第1表によれば、各実施例は比較例に対して粗大粒子の数および連結粒子の数がともに少ないことが判る。また特に連結粒子の数については、各実施例は比較例に対して極めて少ない。このため、各実施例では比較例に比して近年の薄層化・多層化が要請されているコンデンサ等の材料としてより好適である。

以上説明したように、本発明の金属粉製造方法によれば、冷却工程において、金属粉末の流過経路の周囲の複数箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させることで、生成された金属粉末粒子が還元工程後に凝集して二次粒子に成長することが確実に抑制される。したがって、本発明は、近年の薄層化・多層化が要請されているコンデンサ等の材料の製造が実現される点で有望である。

## 請 求 の 範 囲

1. 金属塩化物ガスを還元性ガスと接触させて金属塩化物を連続的に還元する還元工程と、この還元工程で生成した金属粉末を含むガスを不活性ガスにより連続的に冷却する冷却工程とを備え、

上記冷却工程において、金属粉末の流過経路の周囲の1以上の箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させることを特徴とする金属粉末の製造方法。

2. 前記旋回流を鉛直下向きに発生させることを特徴とする請求項1に記載の金属粉末の製造方法。

3. 前記不活性ガスの吹き出し箇所を等間隔で4箇所以上とすることを特徴とする請求項1または2に記載の金属粉末の製造方法。

4. 不活性ガスの吹き出し方向を水平方向に対して下向きに $5 \sim 25^\circ$ とすることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。

5. 前記不活性ガスの供給量を生成する金属粉末1g当たり、 $5\text{ N l / 分}$ 以上とすることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。

6. 前記不活性ガスの温度を $0 \sim 100^\circ\text{C}$ とすることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。

7. 前記金属塩化物ガスを、固体金属に塩素ガスを接触させて連続的に発生させるか、或いは固体金属塩化物を加熱蒸発させて生成させることを特徴とする請求項1に記載の金属粉末の製造方法。

8. 請求項1に記載の冷却工程の後工程として、請求項1～6のいずれかに記載の冷却工程と同一の冷却工程を設け、冷却工程を2段階とすることを特徴とす

る金属粉末の製造方法。

9. 金属粉末生産中に、常時連続して還元炉内壁面に沿って下方に向かう不活性ガス流を発生させることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の金属粉末製造方法。

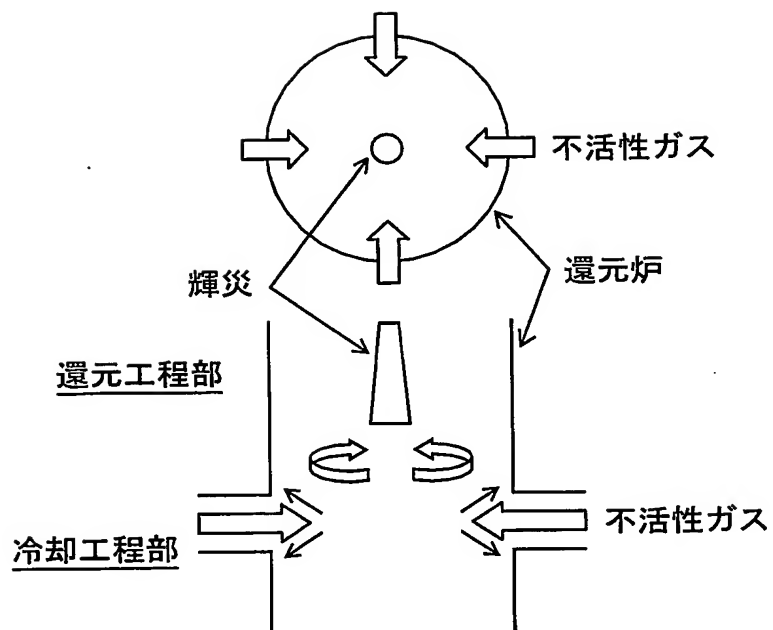
10. 内部に充填した金属を塩化する塩化炉と、この塩化炉で発生した金属塩化物ガスを金属粉末に還元する還元炉とを備え、この還元炉は生成した金属粉末を冷却する冷却工程を備え、

この冷却工程は金属粉末の流下経路の周囲1以上の個所から不活性ガスを噴出して旋回流を発生させるようになされていることを特徴とする金属粉末の製造装置。

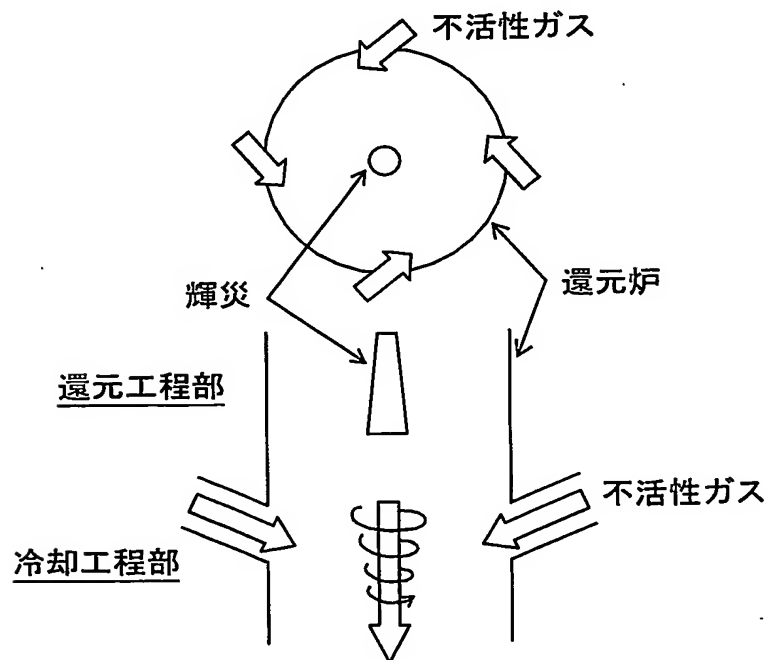
11. 前記冷却工程の後工程として、請求項1～6のいずれかに記載の冷却工程と同一の冷却工程を設け、冷却工程を2段階とすることを特徴とする請求項10に記載の金属粉末の製造装置。

12. 金属粉末の生成中において、前記還元炉内壁面に沿って下方に向かう不活性ガス流を常時連続して発生させることを特徴とする請求項10または11に記載の金属粉末の製造装置。

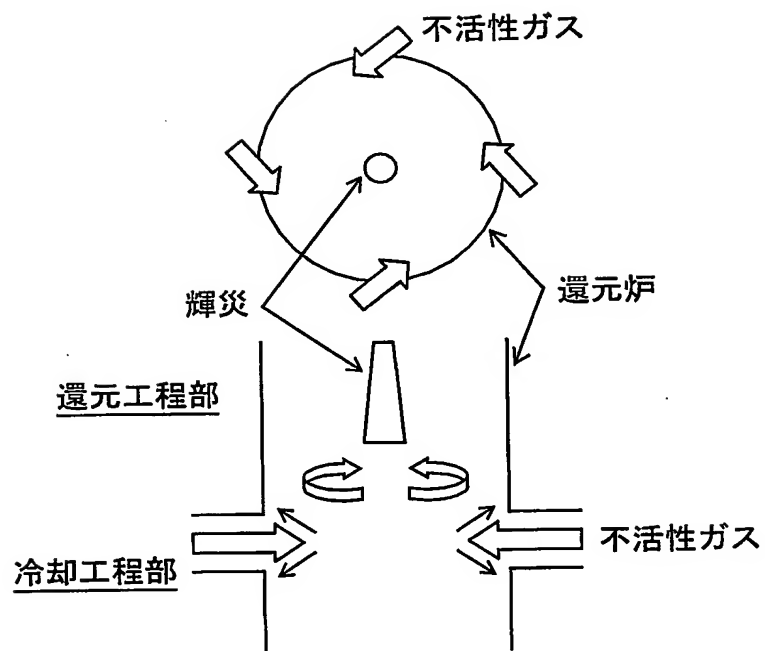
第 1 図



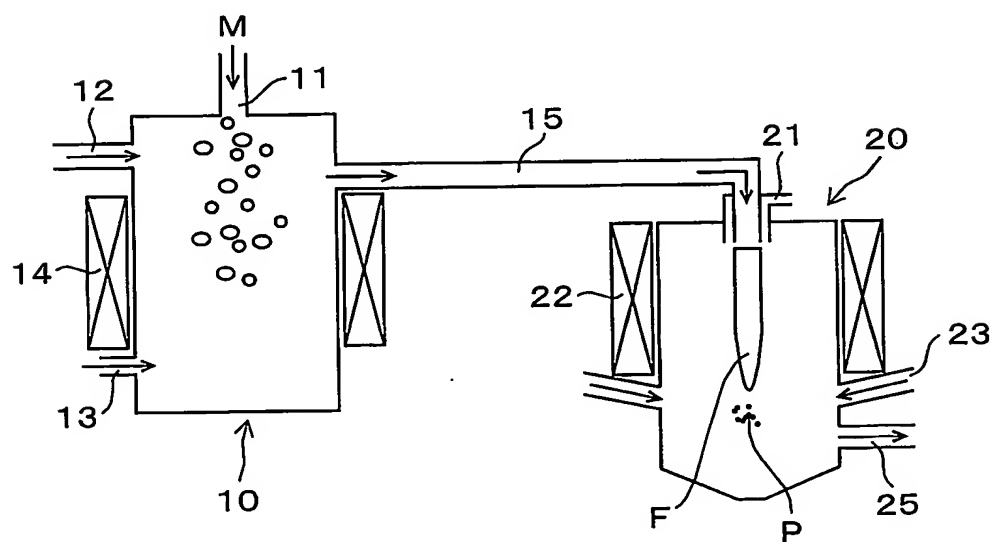
第 2 図



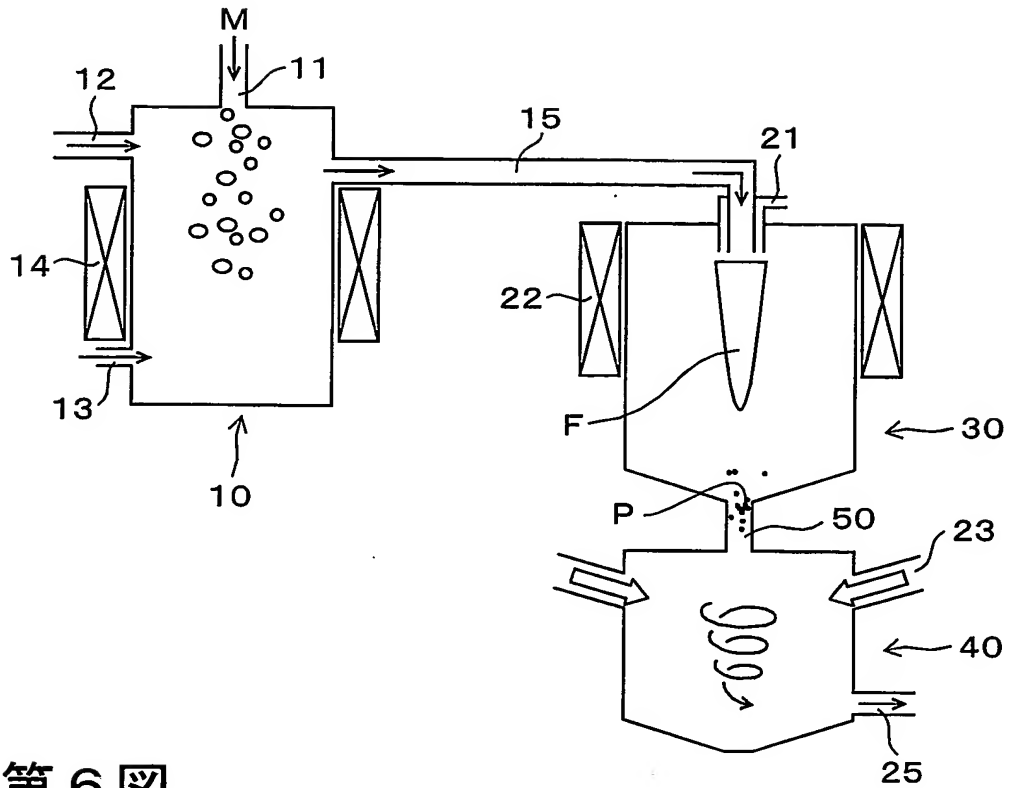
第3図



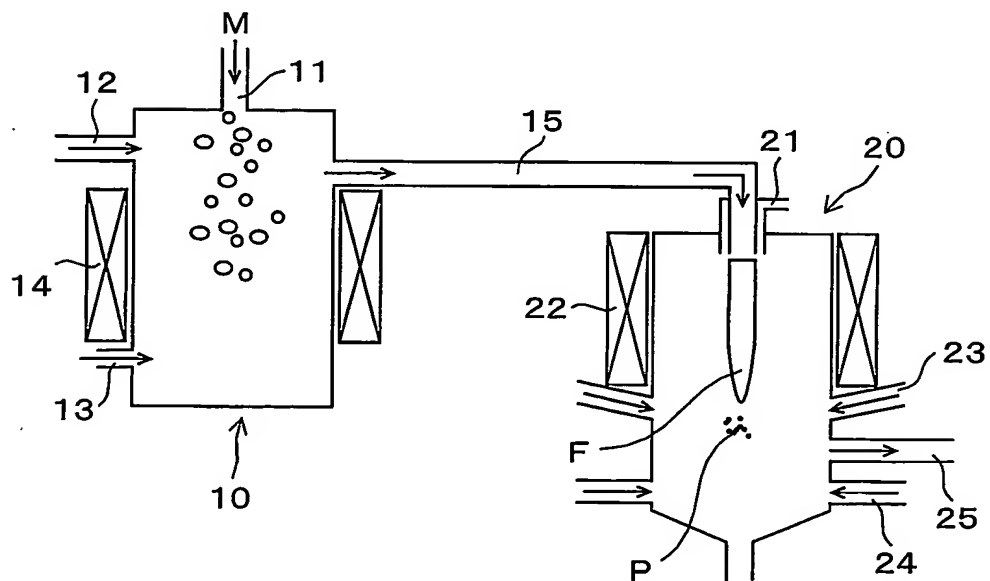
第4図



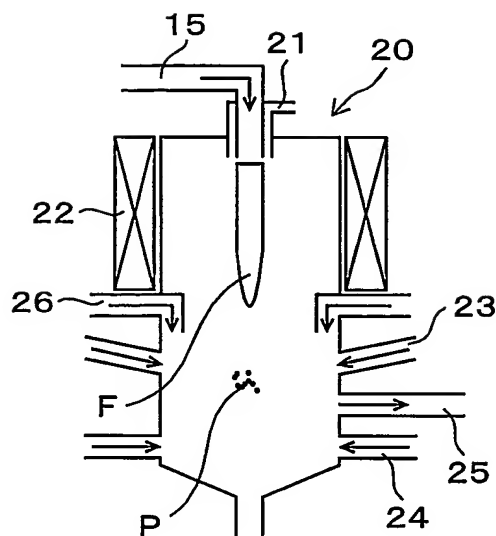
第5図



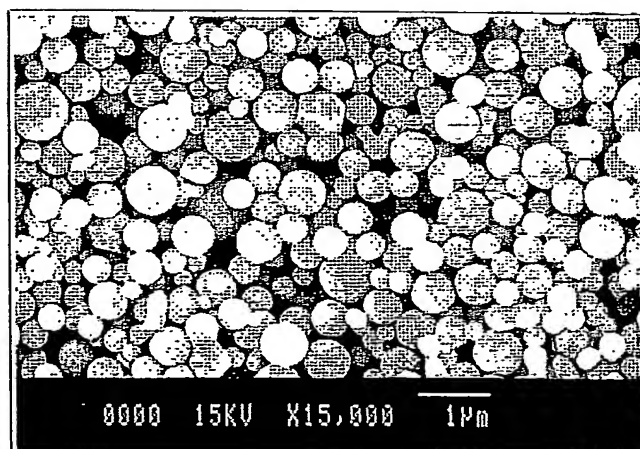
第 6 図



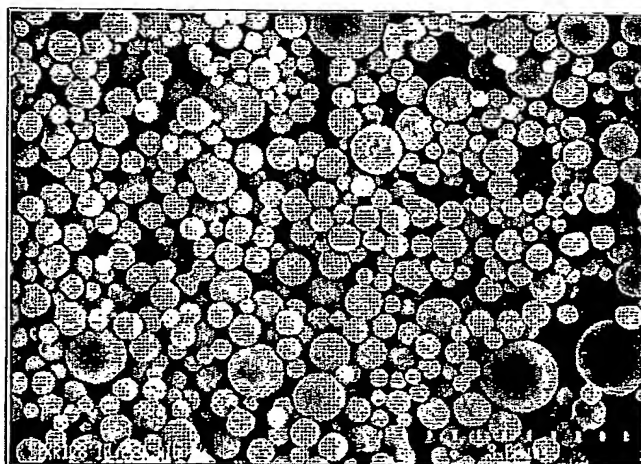
第7図



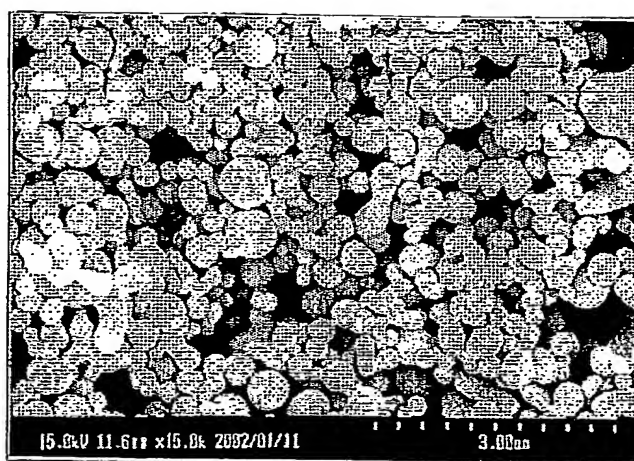
第8図



第 9 図



第 10 図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B22F9/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B22F9/18-9/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5472477 A (H.C. Starck GmbH. & Co., KG), 05 December, 1995 (05.12.95), Column 4, line 63 to column 5, line 1; Claims & JP 6-49514 A	1-12
A	JP 2001-261335 A (Toshiba Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims (Family: none)	1-12
A	EP 1018386 A1 (TOHO TITANIUM CO., LTD.), 12 July, 2000 (12.07.00), Claims & US 6372015 B1 & WO 99/64191 A1 & JP 11-350010 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 December, 2003 (04.12.03)

Date of mailing of the international search report  
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11717

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-89804 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 2000-345216 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 2000-345217 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B22F 9/28

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B22F 9/18- 9/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5472477 A (H. C. Starck GmbH & Co. KG) 1995. 12. 05, 第4欄第63行-第5欄第1行, 請求の範囲 & JP 6-49514 A	1-12
A	JP 2001-261335 A (株式会社東芝) 2001. 09. 26, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

4K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1018386 A1 (TOHO TITANIUM C O., LTD) 2000. 07. 12, 請求の範囲 & US 63 72015 B1 & WO 99/64191 A1 & JP 11-350010 A	1-12
A	JP 2001-89804 A (東邦チタニウム株式会社) 20 01. 04. 03, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-345216 A (東邦チタニウム株式会社) 2 000. 12. 12, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-345217 A (東邦チタニウム株式会社) 2 000. 12. 12, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12